

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-260622

(43)Date of publication of application : 16.09.1992

(51)Int.Cl.

C03B 18/02

C22C 29/00

C23C 4/06

(21)Application number : 03-106928

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
OFIC CO  
KUBOTA CORP

(22)Date of filing : 13.02.1991

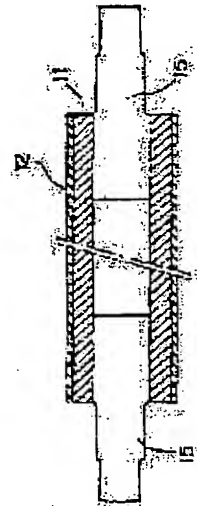
(72)Inventor : IINO KATSUHIKO  
SUZUKI KEISUKE  
SAKURAI TETSUO  
SUIHO KOICHI  
SAKASHITA MOTOTAKA  
YOSHITAKE AKIRA

## (54) ROLL FOR PRODUCING FLOAT GLASS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve corrosion resistance of glass conveying roll (a lift-out roll, a rear roll, etc.) to molten tin in a float glass production line.

CONSTITUTION: The surface of a drum part (metal) (11) of a roll is coated with a flame sprayed film (12) having a homogeneous mixed structure composed of a ceramic and a metal. The weight ratio of the ceramic/metal of the flame sprayed film is  $\geq(60/40)$ . Thereby, corrosion and sticking of tin with molten tin are hardly caused and a sound roll surface is maintained for a long period as compared with that of a conventional roll made of heat-resisting steel. As a result, effects such as improvement in roll useful life and reduction in maintenance thereby, improvement in line productivity and stabilization of glass quality can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

特開平4-260622

(43) 公開日 平成4年(1992)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 18/02		7821-4G		
C 2 2 C 29/00		7217-4K		
C 2 3 C 4/06		6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-106928

(22) 出願日 平成3年(1991)2月13日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(71) 出願人 390001801

大阪富士工業株式会社

兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号

(71) 出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(72) 発明者 飯野 勝彦

大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本

板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮崎 新八郎

最終頁に続く

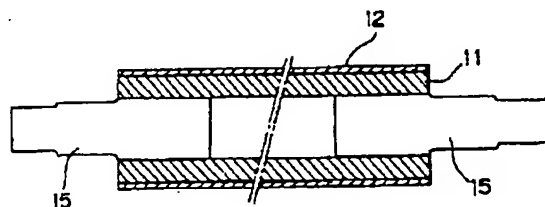
(54) 【発明の名称】 フロートガラス製造用ロール

## (57) 【要約】

〔目的〕 フロートガラス製造ラインにおけるガラス搬送ロール（リフトアウトロール、レアーロール等）の耐溶融スズ腐食抵抗性を改善する。

〔構成〕 ロールの胴部（金属）（11）の表面を、セラミックと金属からなる均一な混合組織を有する溶射皮膜（12）で被覆する。その溶射皮膜のセラミック／金属（重量比）は60／40以上である。

〔効果〕 溶融スズによる腐食やスズ付着を生じにくく、従来の耐熱鋼製ロールに比べ、長期に亘って健全なロール表面が維持されるので、ロール耐用寿命の向上とそれによるメンテナンスの軽減、ライン生産性の向上、並びにガラス品質の安定化等の効果が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロール胴部の金属基材の表面に、セラミック／金属の比が60／40（重量比）以上であるセラミックと金属の均一な混合組織を有する溶射皮膜が形成されていることを特徴とするフロートガラス製造用ロール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フロートガラス製造ラインにおけるリフトアウトロールやレアーロール等に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フロートガラス製造ラインにおいて、ガラス熔融炉から熔融スズ浴槽に連続的に供給される熔融ガラスは、スズ浴表面を浮遊前進しつつ所定の厚さと幅寸法を有する平坦で滑らかなガラスリボンとなってスズ浴槽から導出され、リフトアウトロール、レアーロール等により下面から支承されて徐冷ゾーンに移送される。スズ浴槽から導出された直後のガラスリボンは約600～700℃の高温状態にあり、これを担持するリフトアウトロールは600～650℃の高温となり、これにつづくレアーロールも300℃以上の温度に加熱される。また、これらのロールの表面はロール回転（周速度は例えば5m／分前後）に伴うガラスリボンの接触と非接触が繰返されるほか、ガラスリボンの幅寸法の変更に伴ってガラスリボンと接触する表面領域が広狭変化すること等に起因して、ロール表面に周方向および軸方向の温度ムラによる熱応力（ロールの変形の原因となる）が生じる。このため、従来より上記ロールとして、胴部をHK40材（25Cr-20Ni-Fe）やHH材（13Cr-26Ni-Fe）等に代表される耐熱合金鋼で形成したものが専ら使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記ガラス製造用ロールの実使用において問題となるのは、熔融スズ浴槽から導出される高温のガラスリボンの下面に熔融スズが付着して浴槽から持出され、その熔融スズがロールの胴部表面に接触して胴部表面を腐食することである。熔融スズは金属に対して極めて強い腐食性を有する物質であり、ほとんどの金属を腐食する。ロールの胴部表面に、熔融スズの付着と腐食反応による肌あれ・凹凸が生じると、その表面状態がガラスリボンの下面に転写され、またロール表面の腐食反応生成物がガラスリボンを汚染する等の不都合を生じ、ガラス品質の低下、歩留りの低下等の原因となる。従って上記ロールは使用途中における胴部表面の管理に細心の注意が必要であり、そのロールメンテナンスに要する負担は大きい。ガラス品質を高位安定に保つべくロールの取替えを頻繁に行えば、それだけラインの生産性の低下、コスト増大等の不利を余儀なくされる。本発明は、上記に鑑み、熔融スズに対する反応性

が少なく、改良された腐食抵抗性を有し、長期に亘って平滑美麗な表面状態を維持し得る新規ロールを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のフロートガラス製造用ロールは、ロール胴部の金属基材の表面に、セラミック／金属の比が60／40（重量比）以上であるセラミックと金属の均一な混合組織を有する溶射皮膜が形成されていることを特徴としている。

【0005】 以下本発明について詳しく説明する。本発明のロールは、胴部の金属基材の表面が、セラミックと金属とからなる均一な混合組織を有する溶射皮膜で被覆された構造を有している。

【0006】 胴部表面層である溶射皮膜の一方の構成材料であるセラミックは、酸化物系、炭化物系、窒化物系等の各種セラミックが適用される。その具体例として、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）系やジルコニア（ $ZrO_2$ ）系等が挙げられる。アルミナ系セラミックは、高純度の $Al_2O_3$ のほかG- $Al_2O_3$ （2～3％程度のTiO<sub>2</sub>等を付随するグレイ・アルミナ）等も有効である。ジルコニア系セラミックは、熔融スズに対する腐食抵抗性にすぐれているのみならず、特に熔融スズとの濡れ性が小さくスズの付着を殆ど生じないという特長を有している。ジルコニア系としては、温度変化に伴う相変態（熱膨張率の不連続的变化により皮膜の亀裂・剥離を生じる原因となる）を抑制防止するための添加剤としてCaO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、その他の酸化物の1種ないし2種以上を一定量（数モル～十数モルしくは約8モル）含有する所謂安定化ないし部分安定化ジルコニアが好適である。このほか、2種以上のセラミックからなる混合成分系、例えばアルミナ系とジルコニア系とを任意の割合（例えばアルミナ／ジルコニア＝5／95～50／50、重量比）で混合したアルミナ・ジルコニア系、あるいはジルコニア・シリカ系（ジルコン等）も、熔融スズとの濡れ性が小さく、スズの付着を生じにくい点で好ましく用いられる。

【0007】 上記セラミックと共に溶射皮膜を構成する金属は、例えばNi基合金、鉄基合金、Co基合金等である。Ni基合金の例として、Cr20～80％を含むCr-Ni合金、Cr15～30％、Al5～16％、およびY0.1～1％を含むCr-Al-Y-Ni合金等、鉄基合金の例としては、SUS304、SUS310、SUS316等のステンレス鋼等が挙げられる。またCo基合金の例として、Cr15～30％、Al5～16％、Y0.1～1％を含有するCr-Al-Y-Co合金、あるいは公知のコバルト基合金であるステライト合金やトリバロイ合金等が挙げられる。特に、Co基合金は他の金属に比べ、熔融スズに対する腐食抵抗性が高い点で好ましく、就中上記Cr-Al-Y-Co合金は、熔融スズの濡れ性も低く、スズの付着を生じにくい

という特長を有する等の点において最も好適な金属の1つである。

【0008】溶射皮膜をセラミックと金属の混合組織としたのは、金属をバインダとしてセラミック粒子同士の結合を強化し、ロールの実使用過程でうける熱的・機械的衝撃に対する皮膜の耐亀裂・剥離抵抗性を高めるためである。その混合組織におけるセラミック/金属(重量比)を60/40以上としたのは、セラミックの特性である耐熔融スズ腐食性を確保するためであり、また皮膜の亀裂・剥離抵抗性の強化の点からも、これをこえる金属分の増量は必要としないからである。なお、上記混合割合の上限は特に限定されないが、金属分のバインダ効果の点から、約95/5までとするのが好ましい。

【0009】上記溶射皮膜を形成するための溶射方式に制限はなく、ガスプラズマ溶射、水プラズマ溶射、ジェットコート溶射、アーク溶射等の公知の各種溶射法を任意に使用することができる。その溶射材料であるセラミックと金属の混合粉末は、溶射に使用される一般の粒径(例えば30 $\mu$ m程度)に調整されたものであればよい。また、皮膜厚さは約0.2~2mm程度であってよい。溶射皮膜の気孔率は一般的に約15%以下であり、その気孔率は、溶射方式により、例えばガスプラズマ溶射による皮膜は比較的緻密性が高いのに対し、水プラズマ溶射により形成される皮膜は気孔率が大きい(約10~15%)という相違があるが、どの溶射方式による皮膜も、熔融スズの浸透の問題は全くない。

【0010】なお、胴部基材は、従来のロールの胴部材料として使用されてきた耐熱合金鋼(HK40, HH等)であってむろん構わないが、本発明ではその基材表面がセラミックと金属の混合溶射皮膜で被覆されており、ガラスリボンや雰囲気ガスと直接々触することがなく、またその溶射皮膜(金属単相に比し熱伝導度が低い)により基材への熱伝導が抑制されるので、従来のロール材料に要求される程の耐熱性は必要とせずそれよりグレードの低い合金鋼を適用することも可能である。

【0011】図1は本発明のロールの断面構造を模式的に示している。(11)は胴部基材、(12)は胴部表面層として形成されたセラミックと金属との混合組織を有する溶射皮膜である。(15、15)は胴部に取付られた軸である。本発明のロールは、胴部基材(11)として適宜合金鋼からなる円筒体(例えば遠心力鋳造管に

機械加工を加えたもの)にロール軸(15、15)を取付けたうえ、胴部基材(11)の表面に、例えば溶射皮膜の密着性を高めるためのサンドブラスト等を必要に応じて施したうえ、皮膜(12)を溶射形成し、ついでその皮膜表面に研削・研摩加工を加えることにより製造される。皮膜の表面あらさは、例えばRa約0.8~1.5( $\mu$ m)程度としてよい。

#### 【0012】

【実施例】耐熱合金鋼(0.43C-1.81Si-0.87Mn-20.75Ni-24.52Cr-Fe, HK40相当)からなる中空円筒体(外径:85mm, 肉厚:5mm, 長さ:100mm)の表面に、セラミックと金属の混合組織を有する皮膜を溶射形成し、その皮膜表面に研摩加工を加えて供試材(No. 1~11)を製作した。比較例として、上記と同じ耐熱合金鋼製中空円筒体の表面の溶射皮膜形成を省略したもの(No. 101)、金属分を過剰に含む皮膜を溶射形成したもの(No. 102, No. 103)を用意した。溶射はいずれも、ジェットコート溶射を適用した。

【0013】表1に各供試材の溶射皮膜の組成と併せて膜厚、表面あらさを示す。セラミックの材質の欄の「ZrO<sub>2</sub>(8CaO)」および「ZrO<sub>2</sub>(8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)」はそれぞれ8モルのCaOまたはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する部分安定化ジルコニアであり、混合成分系(No. 6, No. 9)における〔 〕内の数値は混合割合(重量比)を示している。また金属材料の欄の「Cr-Al-Y-Co」は、Cr 29.3%、Al 5.9%、Y 0.9%を含有するCo合金である。

【0014】上記各供試材を炭素製箱型容器内の熔融スズ(深さ約20mm)に縦向きに浸してフロートラインの熔融スズ浴の炉壁内面側に設置して80日間放置したのち、供試材の腐食、スズの付着状況、および亀裂・剥離の有無を観察し、表2に示す結果を得た。表中、腐食反応の欄の「◎」は溶射皮膜の腐食が皆無であること、「×」は腐食が発生したことを意味し、同欄の( )内の数値は基材表面の腐食反応層の深さ(mm)を表している。また、スズ付着性の欄における各マークは「×→△→○→◎」の順にスズの付着量が少ない(◎は付着皆無ないし極微量)ことを表している。

#### 【0015】

【表1】

No.	溶 射 皮 膜			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面あらさ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	
	セラミック	金 属	セラミック/金属 混合割合			
1	$\text{ZrO}_2$ (8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Cr-Al-Y-Co	95/5	0.2	0.8	発 明 例
2	$\text{ZrO}_2$ (8CaO)	Cr-Al-Y-Co	80/20	0.3	0.8	
3	$\text{ZrO}_2$ (8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Cr-Al-Y-Co	70/30	0.4	0.9	
4	$\text{ZrO}_2$ (8CaO)	Cr-Al-Y-Co	60/40	0.4	0.7	
5	$\text{ZrSiO}_4$	Cr-Al-Y-Co	80/20	0.3	0.7	
6	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (30/70)	Cr-Al-Y-Co	80/20	0.3	0.8	
7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Cr-Al-Y-Co	80/20	0.4	0.7	
8	$\text{ZrO}_2$ (8CaO)	70Cr-Ni	85/15	0.4	0.9	
9	$\text{ZrSiO}_4$	70Cr-Ni	85/15	0.4	0.8	
10	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (30/70)	70Cr-Ni	85/15	0.4	0.7	
11	$\text{Al}_2\text{O}_3$	70Cr-Ni	85/15	0.4	0.7	
101						比 較 例
102	$\text{ZrO}_2$ (8CaO)	70Cr-Ni	45/55	0.4	0.9	
103	$\text{Al}_2\text{O}_3$	70Cr-Ni	45/55	0.4	0.7	

【0016】

【表2】

No.	腐食反応 (反応層厚 $\mu\text{m}$ )	スズ付着性	耐熱耐酸性 (亀裂剥離の有無)	
1	○	○	ナシ	発 明 例
2	○	○	ナシ	
3	○	○	ナシ	
4	○	○	ナシ	
5	○	○	ナシ	
6	○	○	ナシ	
7	○	○	ナシ	
8	○	○	ナシ	
9	○	○	ナシ	
10	○	○	ナシ	
11	○	○	ナシ	
101	× (0.725)	×	—	比 較 例
102	× (0.835)	△	ナシ	
103	× (0.850)	△	ナシ	

【0017】同表に示したように、従来材に相当するNo. 101 (HK40円筒体、溶射皮膜なし) は熔融スズによる腐食が著しく、腐食反応層厚 (浸食深さ) も大

である。EPMAによれば、腐食反応層はことごとくNiが溶出し、NiとSnとが置換されたような組織に変化していることが観察される。またその表面はスズの付着も顕著である。金属分を過剰に含む溶射皮膜で表面を被覆したNo. 101、No. 102も、熔融スズとの反応による腐食が著しく、熔融スズの皮膜透過により基材にもかなりの腐食が生じている。これに対し、発明例No. 1~11は、いずれもその溶射皮膜および基材に腐食反応は全く認められず、その表面に対するスズの付着も殆どないか、もしくは極く微量にとどまっている。また、いずれも皮膜の亀裂や剥離等の損傷のないことも確認された。

【0018】

【発明の効果】本発明のフロートガラス製造用ロールは、熔融スズに対し極めて安定した腐食抵抗性を有し、かつ表面のスズの付着も殆どなく、長期に亘って平滑美麗な表面状態を保持する。その耐用寿命の向上によりロールメンテナンスの大幅な軽減、ライン生産性の向上、およびガラス品質の高位安定化等の諸効果が得られる。

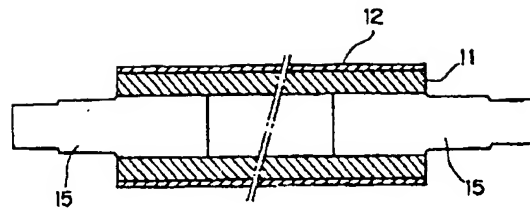
10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明ロールの断面構造を模式的に示す軸方向断面図である。

【符号の説明】

11 胴部基材、12 溶射皮膜、15 ロール軸。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 桂介  
兵庫県尼崎市常光寺一丁目9番1号 大阪  
富士工業株式会社内  
(72)発明者 桜井 哲男  
兵庫県尼崎市常光寺一丁目9番1号 大阪  
富士工業株式会社内

(72)発明者 水穂 幸一  
大阪府枚方市中宮大池一丁目1番1号 株  
式会社クボタ枚方製造所内  
(72)発明者 阪下 元貴  
大阪府枚方市中宮大池一丁目1番1号 株  
式会社クボタ枚方製造所内  
(72)発明者 吉竹 晃  
大阪府枚方市中宮大池一丁目1番1号 株  
式会社クボタ枚方製造所内